

B BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

# 

(5) Int. Cl.<sup>5</sup>: G 03 G 9/097 // G03G 9/09



DEUTSCHES PATENTAMT

② Aktenzeichen:

196 11 731.3

2 Anmeldetag:

25. 3.96

43 Offenlegungstag:

24. 4.97

3 Unionspriorität: 3 3 3

17.10.95 JP 294779/95 27.11.95 JP 332790/95

27.10.95 JP 303527/95

(7) Anmelder: Sanyo Chemical Industries, Ltd., Kyoto, JP

Wilhelms, Kilian & Partner, 81541 München

② Erfinder:

Nakanishi, Hideo, Kyoto, JP; Ohama, Tohru, Kyoto, JP; Takase, Naoki, Kyoto, JP; Kodani, Akira, Ky to, JP; Satake, Munekazu, Kyoto, JP

(S) Ladungsregler, Tonerbinderzusammensetzung und elektrophotographischer Toner

#### DE 196 11 731

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Ladungsregleragens, eine Tonerbinderzusammensetzung und einen Toner für elektrostatisches latentes Bild. Im besonderen betrifft sie einen negativ aufladbaren Ladungsregler und eine Ton rbinderzusammensetzung und einen elektrof t grafischen Toner.

Zum Zweck der Regelung elektrostatischer Ladung von elektrofotografischem Toner wird die Zugabe eines Ladungsreglers angewendet. Als negativ aufladbare Ladungsregler unter den Ladungsreglern sind Azofarbstoffverbindungen, Salicylsäure-Metallkomplexe und ähnliches bekannt.

Als verbesserte Verbindungen werden folgende Polymerverbindungen vorgeschlagen:

10

15

40

45

(1) Copolymer aus Styrol und dem Natriumsalz der Vinylbenzolsulfonsäure (japanisches Patent KOKAI Nr. 88564/1985).

(2) Kombination von Perfluoralkylethylacrylat-Polymer und Styrol-, Methylacrylat- und 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure-Copolymer (japanisches Patent KOKAI No. 230609/1994).

(3) Blockcopolymer von Methylmethacrylat und Methacrylsäure (USP 4,925,765).

Bei der Verwendung der in (1) bis (3) offenbarten Polymer-Verbindungen ist die elektrostatische Aufladung der Toner jedoch gering, und es wird eine große Menge Ladungsregler benötigt, was nicht ökonomisch ist. Außerdem fehlen andere für Toner erforderliche Eigenschaften (Niedrigtemperatur-Fixierungseigenschaften, "anti-hot-Offset"-Eigenschaften u.a.). Die Ladungsgeschwindigkeit (Rührzeitraum unter Verwendung einer Reibungskraft, in dem die Ladung die erforderliche Ladungsmenge erreicht) ist ebenso ungenügend. Darum wird eine längere Aufwärmzeit des Kopierers erforderlich und das kopierte Bild im Fall des kontinuierlichen Kopierens schlecht. Die Ladungsänderung bei Feuchtigkeit ist beträchtlich und die Umweltstabilität ungenügend.

Außerdem ist bei der Formulierung des Toners die Transparenz gering, wodurch bei Verwendung von Farbtoner ein negativer Einfluß auf den Farbton beobachtet wird.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen im wesentlichen farblosen Ladungsregler, welcher kein Metall enthält, zur Verfügung zu stellen.

Eine andere Aufgabe der Erfindung ist, einen Ladungsregler mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich der elektrostatischen Ladungsmenge, der Ladungsgeschwindigkeit und der Umweltstabilität des Toners, zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist, einen Ladungsregler zur Verfügung zu stellen, der keine Problem hinsichtlich der oben erwähnten Dispersionseigenschaften und Transparenz bereitet.

Diese und andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden durch die folgende Beschreibung klarer ersichtlich.

Die oben genannten Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden im wesentlichen durch folgende Ausführungsformen [1] bis [3] der Erfindung gelöst.

- [1] Ladungsregler für einen Toner, welcher ein Polymer aus einem ethylenisch ungesättigtem Monomer enthält, wobei das besagte Polymer einen dielektrischen Verlusttangens [tan δ] bei 100 kHz von 0,008 bis 0,3 und eine Wasseraufnahmefähigkeit von höchstens 10 Gew.% besitzt und entweder
  - (1) ein Polymer (A1) eines Monomers (1) mit einem aromatischen Ring ist, der mit mindestens einer elektronenanziehenden Gruppe (X), wie einem Halogenatom, einer Nitrogruppe und/oder einer Cyanogruppe substituiert ist, und/oder
  - (2) ein Copolymer (A2) eines Monomers (2) mit einer organischen Säuregruppe oder deren Salz mit einem anderen Monomer.
- [2] Tonerbinderzusammensetzung, die den besagten Ladungsregler und ein Tonerbinderharz enthält.

[3] Toner, welcher ein Tonerbinderharz, ein Farbmittel und besagten Ladungsregler enthält.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird der dielektrische Verlusttangens [tan δ] bei 100 kHz folgendermaßen bestimmt:

Ein Polymer wird in ein Pulver mit einem mittleren Durchmesser von höchstens 50 µm mit einem Achatmörser pulverisiert und durch Informpressen in eine Elektrode ein Teststück zur Bestimmung des dielektrischen Verlusttangens hergestellt. Das Teststück wird zum Messen mit der Elektrode in eine Apparatur eingebracht und die Konduktanz und Kapazität bei 100 kHz gemessen; danach wird seine Dicke bestimmt. Der dielektrisch Verlusttangens wird aus der gemessenen Konduktanz, Kapazitanz und Dicke berechnet.

Ein geeigneter Wert für den dielektrischen Verlusttangens liegt im allgemeinen im Bereich von 0,008 bis 0,3, bevorzugter von 0,008 bis 0,2, am bevorzugtesten von 0,015 bis 0,1. Polymere mit einem dielektrischen Verlusttangens unter 0,008 können eine ungenügende Ladungsgeschwindigkeit verursachen, während Polymere mit einem dielektrischen Verlusttangens über 0,3 zu einem Mangel an elektrostatischer Ladungsmenge des Toners führen können.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Wasseraufnahmefähigkeit (%) folgendermaßen bestimmt: Auf die gleiche oben beschriebene Weise wird ein P lymer mit Hilfe eines Achatmörsers zu Pulver mit einem

Durchmesser von höchstens 50 µm pulverisiert. Nach vierstündigem Trocknen von 2 g des Pulvers unter reduziertem Druck bei 35°C und anschließender zwölfstündiger Inkubation bei 35°C bei einer kontrollierten Feuchtigkeit von 85% R.H. wird das Gewicht nochmals gemessen und di Wasseraufnahmefähigkeit (%) aus dem Verhältnis zwischen der prozentualen Gewichtszunahme (Differenz zwischen dem Gewicht nach und vor dem Trocknen) und d m Gewicht vor dem Trocknen berechnet.

#### DE 196 11 731

ren mit an terminalen Aminogruppen modifiziertem Silikonöl und ähnliche.

Unter diesen Monomeren (3) sind perfluoralkylgruppenhaltige Monomere bevorzugt. Insbesondere sind Monomere mit einer Perfluoralkylgruppe von C8-16 bevorzugt.

Geeignete Beispiele für andere copolymerisierbare Monomere (4), die sich von dem Monomer (3) unterscheiden, sind Olefine (wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobutylen, Dodecen), Vinyläther (wie Methylvinyläther, Butylvinyläther, Stearylvinyläther), aromatische Vinylkohlenwasserstoffe (wie Styrol, α-Methylstyrol, p-Cumylstyrol), (Meth)acrylsauren, (Meth)acrylate (wie Methyl(meth)acrylate, Ethyl(meth)acrylate, Butyl(meth)acrylate), Diene (wie Butadien, Isopren), Vinylester (wie Vinylacetat, Vinylpropionat), nitrilgruppenhaltige Monomere (wie (Meth)acrylnitrile) und ähnliche.

Das Polymer (A1) enthält im allgemeinen die Einheiten des Monomers (1) mit einem Gehalt von mindestens 5 Gew.%, bevorzugt mindestens 10 Gew.%, bevorzugter 20 bis 89 Gew.%, in Hinblick auf Lieferung einer

ausreichenden Ladungsmenge des Toners.

Das Polymer (A1) enthält im allgemeinen die Einheiten des Monomers (2) mit einem Gehalt von 0 bis 20 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.%, bevorzugter 1 bis 10 Gew.%.

Das Polymer (A1) enthält im allgemeinen die Einheiten des Monomers (3) mit einem Gehalt von 0 bis 95 Gew.%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.%, bevorzugter 10 bis 79 Gew.%.

Das Polymer (A1) enthält im allgemeinen die Einheiten des Monomers (4) mit einem Gehalt von 0,95 Gew.%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.%, bevorzugter 0 bis 30 Gew.%.

Copolymere (A2) umfassen Copolymere von besagten Monomeren (2) mit einem oder mehreren anderen copolymerisierbaren Monomeren.

Geeignete Beispiele für mit Monomer (2) copolymerisierbare Monomere sind Monomere (3-1), Monomere (3-2) und Monomere (4).

Geeignete Beispiele und bevorzugte Beispiele können dieselben wie die in bezug auf die Polymere (A1) erwähnten sein.

Bevorzugt sind Copolymere von Monomer (2) mit Monomer (3), da sie die Tonereigenschaften, wie Ladungsmenge, Ladungsgeschwindigkeit und Umweltstabilität des Toners, verbessern.

Das Polymer (A2) enthält im allgemeinen die Einheiten des besagten Monomers (2) mit einem Gehalt von mindestens 0,1 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.%, bevorzugter 1 bis 10 Gew.%.

Bei einem Gehalt von weniger als 0,1 Gew.% wird der dielektrische Verlusttangens kleiner und die Ladungsgeschwindigkeit des Toners möglicherweise ungenügend. Im Fall eines höheren Gehalts wird der dielektrische Verlusttangens größer und die Ladungsmenge und Umweltstabilität des Toners möglicherweise ungenügend.

Das erfindungsgemäße Polymer (A) besitzt ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von allgemein 1.000 bis 500.000, bevorzugt 2.000 bis 200.000). Wenn es unter 1.000 liegt, wird es mit dem Binder kompatibel und die Ladungsmenge ungenügend. Wenn es dagegen über 500.000 liegt, wird es schwierig, das Polymer (A) im Toner zu dispergieren.

In den bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird neben dem obigen Polymer (A) ein Copolymer (AB) verwendet, enthaltend

einen Polymeranteil (a) des Polymers (A), wie Polymer (A1) mit einem aromatischen Ring, der wenigstens mit einer elektronenanziehenden Gruppe (X), wie einem Halogenatom, einer Nitrogruppe und/oder Cyanogruppe, substituiert ist, und/oder ein Copolymer (A2) eines Monomers mit einer organische Säuregruppe oder deren

und einen Polymeranteil (b) von mindestens einem Polymer (B), wie Styrolpolymer (B1) und/oder Polyester (B2), wobei der Anteil (b) pfropf- oder blockartig an den Anteil (a) gebunden ist.

(AB) ist bevorzugt, da die Partikel der diskontinuierlichen Bereiche, die mit Anteil (a) gebildet werden, in dem Toner leicht in kleiner Größe gebildet werden können.

Geeignete Styrolpolymere (B1) beinhalten Styrolhomopolymere und Copolymere des Styrols mit einem anderen copolymerisierbaren Monomer (6).

Geeignete Beispiele für andere copolymerisierbare Monomere (6) sind andere aromatische Vinylkohlenwasserstoffe als Styrol, (Meth)acrylmonomere und andere Vinylmonomere.

Geeignete Beispiele für andere aromatische Vinylkohlenwasserstoffe sind alkylsubstituierte Styrole (wie α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Cumylstyrol), halogenierte Styrole (wie Chlorstyrol, Chlormethylstyrol), Acetoxystyrol, Hydroxystyrol und ähnliche.

Geeignete Beispiele für (Meth)acrylmonomere sind alkylsubstituierte (Meth)acrylate (wie Methyl(meth)acrylate, Ethyl-(meth)acrylate, Butyl(meth)acrylate, 2-Ethylhexyl(meth)acrylate, Lauryl(meth)acrylate, Stearyl(meth)acrylate), hydroxylgruppenhaltige (Meth)acrylate (wie Hydroxyethyl(meth)acrylat), epoxygruppenhaltige (Meth)acrylate (wie Glycidyl(meth)acrylate), isocyanatgruppenhaltige Monomere (wie Methacryloylisocyanat) und nitrilgruppenhaltige Monomere (wie (Meth)acrylnitril) und ähnliche.

Geeignete Beispiele für andere Vinylmonomere sind Vinylester (wie Vinylacetat, Vinylpropionat), Dienmonomere (wie Butadien, Isopren), halogenierte Olefine (wie Vinylchlorid, Vinylbromid), αβ-ethylenisch ungesättigte Mono- oder Polycarbonsäuren (wie (Meth)acrylsäuren, Crotonsäure, Sorbinsäure, Mal insäure, Itakonsäure, Synnamsäure), deren Anhydride (wie Maleinanhydrid), deren Halbester (wie Mon methylmaleat) und ähnliche.

Unter den Styrolp lymeren (B1) sind Styrolhomopolymere, Copolymere des Styrols mit (Meth)acrylmon meren, Copolymere des Styrols mit Dienmonomeren und Copolymere dieser Monomere mit einer kleinen Menge anderer copolymerisierbarer Mon mere b vorzugt.

Das Styrolpolymer (B2) enthält im allgemeinen die Styroleinheiten mit einem Gehalt von mindestens 40 Mol%, bevorzugt 60 Mol%.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind geeignete Beispiele für den Polyester (B2) Polyk ndensate von Polyol (7) mit einer Polycarbonsäure (8).

Geeignete Beispiele für Polyole (7) sind Diole (7-1) und Polyole mit 3 oder mehr Hydroxylgruppen (7-2), w bei (7-1) und die Mischung von (7-1) mit einer kleinen Menge von (7-2) bevorzugt sind.

Geeignete Beispiele für Diole (7-1) sind Alkylenglykole mit 2 bis 12 Kohlenst ffatomen (wie Ethylenglykol, 1,2-Propylenglyk I, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol), Alkylenätherglykole (wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polytetramethylenglykol), alizyklische Diole (wie 1,4-Cyclohexandimethanol), hydrierte Bisphenole (wie Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S), Alkylenoxyd (wie Ethylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd)-Addukte der obigen Bisphenole und ähnliche. Darunter sind Alkylenglykole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkylenoxydaddukte der Bisphenole und Kombinationen davon bevorzugt.

Geeignete Beispiel für Polyole mit 3 oder mehr Hydroxylgruppen (7-2) sind aliphatische Polyole mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie Glycerol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Sorbitol), Phenole mit 3 oder mehr Hydroxylgruppen (wie Trisphenol PA, Phenolnovolak, Cresolnovolak) und Oxyalkylenäther der

Geeignete Beispiel für Polycarbonsäuren (8) sind Dicarbonsäuren (8-1) und Polycarbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen (8-2), wobei (8-1) und die Mischung von (8-1) mit einer kleinen Menge (8-2) bevorzugt sind.

Geeignete Beispiele für Dicarbonsäuren (8-1) sind Alkylendicarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure), Alkenylendicarbonsäuren (wie Maleinsäure, Fumarsäure), aromatische Dicarbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsāure) und āhnliche.

Darunter sind Alkylendicarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren mit 8 20

bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

Geeignete Beispiele für Polycarbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen (8-2) sind aromatische Polycarbonsäuren mit 9 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie Trimellithsäure, Pyromellithsäure) und ähnliche.

Bei der Herstellung des Polyesters (B2) werden Polyol (7) und Dicarbonsäure (8) in einem molaren Verhältnis von allgemein 1:2 bis 2:1, bevorzugt 1:1,5 bis 1,5:1 polykondensiert.

Das molare Verhältnis von (7-1): (7-2) in (7) beträgt im allgemeinen 100:0 bis 80:20, bevorzugt 100:0 bis 90:10.

Das geeignete molare Verhältnis von (8-1): (8-2) in (8) ist gleich dem molaren Verhältnis von (7-1): (7-2).

Das Gewichtsverhältnis von pfropfartigem oder blockartigem (AB), bezogen auf das Gesamtgewicht des Ladungsreglers, beträgt im allgemeinen 1 bis 100 Gew.%, bevorzugt 10 bis 100 Gew.%. Bei einem Gewichtsverhältnis von (AB) unter 1% wird es schwierig, die Partikelgröße der diskontinuierlichen Bereiche klein zu machen.

Das Gewichtsverhältnis von (A), bezogen auf das Gesamtgewicht des Ladungsreglers, beträgt im allgemeinen 0 bis 99 Gew.%, bevorzugt 0 bis 90 Gew.%, und das Gewichtsverhältnis von (B) im allgemeinen 0 bis 90 Gew.%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.%. Wenn das Gewichtsverhältnis von (B) über 99% liegt, wird eine große Menge Ladungsregler erforderlich, um eine hinreichende Ladung zu erzielen, was nicht ökonomisch ist.

In dem erfindungsgemäßen Ladungsregler beträgt (Wa) [der Gesamtgewichtsgehalt von (A) und (a)] im allgemeinen 10 bis 99 Gew.%, bevorzugt 20 bis 90 Gew.%. Wenn (Wa) unter 10% liegt, ist eine große Menge Ladungsregler erforderlich, um eine hinreichende Ladung zu erzielen, was nicht ökonomisch ist. Wenn (Wa) über 99% liegt, ist der Effekt aufgrund der pfropf- oder blockartigen Bindung nicht sichtbar.

Geeignete Beispiele für das Copolymer (AB), in dem (b) durch Pfropf- oder Blockpolymerisation mit (a) 40

verbunden ist, sind

(1) ein Pfropfcopolymer, in dem eine Substratpolymerkette von (b) pfropfartig an eine Substratpolymerkette von (a) gebunden ist.

(2) ein Pfropfcopolymer, in dem eine Substratpolymerkette von (a) pfropfartig an eine Substratpolymerket- 45

te von (b) gebunden ist,

(3) ein Blockcopolymer von (a) und (b).

Darunter sind die obigen Pfropfcopolymere (1) und (2) bevorzugt.

Der Anteil (a) besitzt ein durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von allgemein 1.000 bis 50 100.000, bevorzugt 2.000 bis 50.000.

Der Anteil (b) besitzt im allgemeinen ein durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 1.000 bis

500.000, bevorzugt 3.000 bis 100.000.

Wenn das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von (a) oder (b) unter 1.000 liegt, werden die Fließeigenschaften des Toners negativ beeinflußt, und wenn das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von (a) 100.000 oder das von (b) 500.000 übersteigt, kann der Ladungsregler nur schwer in dem Toner

Um die Partikelgröße kleiner zu machen, muß der Gesamtgehalt von Polymer (A) nicht notwendigerweise als Copolymer (AB) vorliegen, es genügt, wenn (AB) als Teil von (A) vorliegt. Das Polymer (A) kann also zusammen mit dem Copolymer (AB) enthalten sein. Außerdem kann Polymer (B), welches nicht an den Teil (a) gebunden ist, 60

Um diese Wirkung zu erzielen, ähnelt die Struktur von (b) vorzugsweise dem Tonerbinder. Demgemäß ist (b1) als Teil (b) bevorzugt, wenn ein Styrolpolymer als Tonerbinder verwendet wird. Wenn dagegen ein Polyester als Tonerbinder verwendet wird, ist (b2) als (b) bevorzugt.

Entsprechend der vorliegenden Verbindung kann der Ladungsregler zusammen mit einem Salz einer perfluo- 65 ralkylgruppenhaltigen organischen Säure (α) verwendet werden. Di gleichzeitige Verwendung des Salzes (α) ist aufgrund d r besseren Ladungsgeschwindigkeit wünschenswert.

Geeignete Beispiele für Salze perflu ralkylgruppenhaltiger organischer Säuren (α) sind perfluoralkylgrup-

penhaltige Sulf nsäuresalze ( $\alpha$ -1), perfluoralkylgruppenhaltige Carbonsäuresalze ( $\alpha$ -2), perfluoralkylgruppenhaltige Sulfaminsäuresalze ( $\alpha$ -3), perfluoralkylgruppenhaltige saure Sulfatsalze ( $\alpha$ -4) und perfluoralkylgruppenhaltige saure Phosphatsalze ( $\alpha$ -5) und ähnliche.

Geeignete Salze (α-1) sind Salze perfluoralkylgruppenhaltiger Sulfonsäuren und kationischer Komponenten. Geeignete Beispiele für perfluoralkylgruppenhaltige Sulfonsäuren sind Perfluoralkansulfonsäuren (wie Perfluorhexansulfonsäure, Perfluoroktansulfonsäure), Perfluoralkylethansulfonsäuren (wie Perfluoroktylethansulfonsäure, Perfluordecylethansulfonsäure), Perfluoralkenyloxybenzolsulfonsäuren (wie Perfluornonenyloxybenzolsulfonsäure) und ähnliche.

Geeignete Beispiele für kationische Komponenten sind Alkalimetalle (wie Lithium, Natrium, Kalium), Alkalierdmetalle (wie Magnesium, Calcium, Barium), Amine (wie Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylbenzylamin), quarternares Ammonium (wie Tributylbenzylammonium, Tetraethylammonium, Tetrabutylammonium) und ähnliche.

Geeignete Salze (α-2) sind Salze perfluoralkylgruppenhaltiger Carbonsäuren und die oben erwähnten kationischen Komponenten.

Geeignete Beispiele für perfluoralkylgruppenhaltige Carbonsäuren sind Perfluoralkansäuren (wie Perfluorhexansaure, Perfluoroktansaure), Perfluoralkenyloxybenzoesaure (wie Perfluornonenyloxybenzoesaure) und ähnliche.

Geeignete Salze (α-3) sind Salze perfluoralkylgruppenhaltiger Sulfaminsäuren und die oben erwähnten kationischen Komponenten.

Geeignete Beispiele für perfluoralkylgruppenhaltige Sulfaminsäuren sind Perfluoralkylethansulfaminsäuren (wie Perfluoroktylethansulfaminsäure, Perfluordecylethansulfaminsäure) und ähnliche.

Geeignete Salze (α-4) sind Salze perfluoralkylgruppenhaltiger saurer Sulfate und die oben erwähnten kationischen Komponenten.

Geeignete Beispiele für perfluoralkylgruppenhaltige saure Sulfate sind Monoestersulfate perfluoralkylgruppenhaltiger Alkohole (wie Perfluoroktylethanol, Perfluordecylethanol, Perfluorhexylmethanol) und ähnliche.

Geeignete Salze (α-5) sind Salze perfluoralkylgruppenhaltiger saurer Phosphate und die oben erwähnten kationischen Komponenten.

Geeignete Beispiele für perfluoralkylgruppenhaltige saure Sulfate sind Monoester- oder Diesterphosphate perfluoralkylgruppenhaltiger Alkohole und ähnliche.

Von diesen Salzen ( $\alpha$ ) ist ein perfluoralkylgruppenhaltiges Sulfonsäuresalz ( $\alpha$ -1) bevorzugt und Alkalimetall, alkalisches Metall oder Aminsalz einer perfluoralkylgruppenhaltigen Sulfonsäure bevorzugter. Salze von Schwermetallen (wie Nickel, Kupfer, Zink, Quecksilber, Konium) sind aus Sicherheitsgründen unerwünscht.

In der Ladungsreglerzusammensetzung beträgt das Gewichtsverhältnis des Salzes der perfluoralkylgruppenhaltigen organischen Säure (α) zu dem Polymer (A) oder Copolymer (AB) im allgemeinen 0-80% bis 20-100 Gew.%, bevorzugt 1-80% bis 20-99 Gew.%, bevorzugter 3-50 bis 50-97 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ladungsreglerzusammensetzung. Wenn der Gehalt von (α) weniger als 1 Gew.% beträgt, ist die Ladungsgeschwindigkeit unzureichend. Wenn er mehr als 80 Gew.% beträgt, sind die gesättigte Ladungsmenge und die Umweltstabilität ungenügend.

Geeignete Beispiele für Polymer (A) sind

45

50

55

60

65

- (1) Dichlorphenylmaleimidhomopolymer
- (2) Nitrophenylmaleimid/die Mischung aus C12—C14 1-Alkenen/Maleinanhydrid (49/48/3)-Copolymer
- (3) Dichlorphenylmaleimid/Mischung aus C12—C14 1-Alkenen/Maleinanhydrid (51/45/4)-Copolymer (4) Nitrophenylmaleimid/Perfluoralkyl (Mischung von C8—C12) Ethylmethacrylat (55/45)-Copolymer
- (5) Chlorphenylmaleimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8—C12) Ethylmethacrylat (55/45)-Copolymer
  - (6) Dichlorphenylmaleimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8—C12) Ethylmethacrylat (48/52)-Copolymer
  - (7) Dichlorphenylitakonimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8—C12) Ethylmethacrylat (49/51)-Copolymer
  - (8) Dichlorphenylitakonimid/Monoperfluoralkyl (Mischung aus C8-C12) Maleat/Methylvinyläther (34/42/14)-Copolymer
  - (9) Perfluoralkyl (Mischung aus C8-C12) Ethylmethacrylat/Styrolsulfonsaurenatriumsalz (91/1)-Copoly-
    - (10) Perfluoralkyl (Mischung aus C8-C12) Ethylmethacrylat/Styrolsulfonsäurebariumsalz (89/11)-Copoly-
- (11) Perfluoralkyl (Mischung aus C8—C12) Ethylmethacrylat/Styrolsulfonsäuretributylaminsalz (85/15)-Copolymer
  - . (12) Perfluoralkyl (Mischung aus C8—C12) Ethylacrylat/Styrolsulfonsäurenatriumsalz (91/1)-Copolymer (13) Nitrophenylmaleimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8-C12) Ethylmethacrylat/2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure (51/41/8)-Copolymer
- (14) Chlorphenylmaleimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8—C12) Ethylacrylat/Styrolsulfonsäurenatriumsalz (50/45/5)-Copolymer
- (15) Dichlorphenylmaleimid/Styrolsulfonsäurenatriumsalz (96/4)-Copolymer
- (16) Dichlorphenylmaleimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8-C12) Ethylmethacrylat/Styrolsulfonsäurenatriumsalz (46/50/4)-Copolymer
- (17) Dichlorphenylmaleimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8—C12) Ethylmethacrylat/Styrolsulfonsäuretributylaminsalz (45/50/5)-Copolymer
- (18) Dichlorphenylitakonimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8-C12) Ethylacrylat/Styrolsulf nsäuremagnesiumsalz (65/30/5)-Copolymer

(19) Dichlorphenylitakonimid/Perflu ralkyl (Mischung aus C8-C12) Ethylacrylat/Schwef lphenylitakoni-

midnatriumsalz (56/40/6)-Copolymer

(20) Dichlorphenylitak nimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8—C12) Ethylmethacrylat/Schwefelphenylita-konimidnatriumsalz (30/6 4/6)-Copolymer

(21) Dichlorphenylmaleinimid/Perfluoralkyl (Mischung aus C8—C12) Ethylmaleat/Schwefelphenylitakoni-midnatriumsalz/Methylvinyläther (39/42/5/14)-Copolymer.

10

15

20

Geeignete Beispiele für Copolymere (AB) von (a) mit (b) sind Pfropfcopolymere des Anteils (a) mit dem Anteil (b), wie

- (1) Styrolhomopolymer
- (2) Styroi/Butylacrylat (95/5)-Copolymer
- (3) Styrol/Butylacrylat (87/13)-Copolymer
- (4) Styrol/Butylmethacrylat (75/25)-Copolymer
- (5) Styrol/Butadien (90/10)-Copolymer
- (6) Bisphenol A-Propylenoxyd-2-Mol-Addukt/Isophthalsäure-Kondensationspolymer
- (7) Bisphenol A-Propylenoxyd-2-Mol-Addukt/Isophthalsaure-Kondensationspolymer
- (8) Bisphenol A-Propylenoxyd-2-Mol-Addukt/Terephthalsäure-Kondensationspolymer
- (9) Bisphenol A-Ethylenoxyd-2-Mol-Addukt/Maleinsäure-Kondensationspolymer
- (10) Bisphenol A-Propylenoxyd-3-Mol-Addukt/Maleinsäure-Kondensationspolymer
- (11) Bisphenyl A-Ethylenoxyd-3-Mol-Addukt/Therephthalsäure-Kondensationspolymer.

In einem beispielhaften Herstellungsverfahren des Polymers (A) in der vorliegenden Erfindung wird das Polymer (A) als angestrebte Struktur aus dem ersten Reaktionsstadium durch Polymerisierung der erforderlichen Monomere erhalten. Zum Beispiel wird (A) durch Copolymerisierung des Monomers (1), wie Itakonsäure, mit dem Monomer (2) in Anwesenheit von Azobisisobutyronitril und anschließender Reaktion eines gruppen 25 (X)-substituierten Anilins erhalten.

Beispielhafte Herstellungsverfahren der pfropfartigen oder blockartigen Copolymere (AB) in der Erfindung sind folgende:

- 1) Macromerverfahren, bei dem ein Pfropfcopolymer durch Copolymerisierung einer Verbindung mit einer 30 Struktur, die eine polymerisierbare Gruppe, wie eine Arylgruppe, in das Ende des Styrolpolymerteils oder Polyesterteils (b) einführt, mit den Monomeren, die (a) bilden, wodurch der Copolymerteil (a) eingeführt werden kann, erhalten wird.
- 2) Polymerreaktionsverfahren, bei dem ein Copolymer durch Copolymerisierung einer Verbindung mit einer Struktur, in die eine mit dem Copolymeranteil (a) reaktive Gruppe, wie eine Amino- oder Hydroxylgruppe, in das Ende des Styrolpolymerteils oder Polyesterteils (b) eingeführt wurde, mit der reaktiven Gruppe, wie einer Carboxyl- oder Säureanhydridgruppe, in der Seitenkette des Copolymerteils (a), erhalten wird.
- 3) Hauptketteninitiationspolymerisationsverfahren, bei dem ein Pfropfcopolymer durch Reaktion einer Verbindung mit einer Struktur, welche eine Polymerisationsinitiationsgruppe, wie eine Peroxydgruppe, in die Seitenkette des Styrolpolymerteils (b1) oder Polyesterteils (b2) einführt und den (a) bildenden Monomeren, durch die der Copolymeranteil (a) eingeführt werden kann, oder durch Reaktion einer Verbindung mit einer Struktur, die eine Polymerisierunginitiationsgruppe in der Seitenkette von (a) einführt, mit Styrol und, falls nötig, einem anderen copolymerisierbaren Monomer, erhalten wird.

Das Herstellungsverfahren von (a) ist im wesentlichen das gleiche wie das oben erwähnte Herstellungsverfahren des Polymers (A). Zum Beispiel ist das Verfahren, bei dem eine mit der am Ende von (b) lokalisierten Gruppe reaktive Gruppe, wie eine Carbonylgruppe oder Säureanhydridgruppe, eingeführt wird, das gleiche wie das oben erwähnte Herstellungsverfahren; und zur Einführung einer Säureanhydridgruppe wird (a) vor der Polymerisierung der (a) -bildenden Monomere durch Copolymerisierung eines Monomers mit einer Anhydridgruppe auf die gleiche Weise wie das Polymer (A) erhalten.

Verfahren zur Einführung einer Polymerisationsinitiationsgruppe in die Seitenkette von (a) beinhalten, zum Beispiel ein Verfahren, bei dem ein Hydroperoxyd mit (a), welches eine Säureanhydridgruppe besitzt, reagiert wird.

Die Verbindungen mit einer Struktur zur Einführung der oben erwähnten reaktiven Gruppen an die Enden 55 oder Seitenketten der Styrolpolymerteile (b1) können mit Hilfe konventioneller Verfahren hergestellt werden.

Zum Beispiel wird eine Verbindung mit einer Hydroxylgruppe am Ende von (b1) durch eine Radikalcopolymerisierung von Styrol und einem anderen copolymerisierbaren Monomer in Anwesenheit einer hydroxylgruppenhaltigen Kettentransferagens hergestellt.

Eine Verbindung mit einer Hydroxylgruppe am Ende des Polyesterteils (b2) kann ebenso unter Anwendung 60 konventioneller Verfahren hergestellt werden.

Zum Beispiel wird eine Verbindung mit einer Hydroxalgruppe am Ende von (b2) unter Verwendung einer überschüssigen Menge Polyol (7) im Kondensationspolymerisationsverfahren von Polyol (7) und Polycarbonsäure (8), welche (b2) bildet, hergestellt. Eine Verbindung mit einer Methacryloylgruppe am Ende von (b2) kann durch Reaktion von Methacryloylisocyanat mit (b2), welches Hydroxylgruppe besitzt, erhalten werden.

Bei der Herstellung von (b2) müssen Polyol (7) und Polycarbonsäure (8) nicht notwendigerweise für die Polykondensation verwendet werden. Der angestrebte Polyesterteil (b2) kann eb nso durch Verwendung von Derivaten von (7) (wie niedere M nocarbonsäureester, Alkoholat) und Derivaten von (8) (wie niedere Alkohol-

7

ester, Säureanhydride, Säurehalide) für Polykondensati n hergestellt werden.

Der erfindungsgemäße Ladungsregler kann vor der Herstellung des Toners mit einem Tonerbinder gemischt werden, um als erfindungsgemäße Tonerbinderzusammensetzung mit ladungsregelnden Eigenschaften verwendet zu werden.

Geeignete Tonerbinder umfassen Styrolpolymere, Polyester, Epoxyharze, Polyolefine, Polyurethan und ähnliche Polymere, die bereits als Tonerbinder verwendet werden.

Geeignete Styrolpolymere umfassen Copolymere des Styrols mit (Meth)acrylaten, Copolymere des Styrols mit Dienmonomeren (wie Butadien und Isopren) und Copolymeren des Styrols mit anderen copolymerisierbaren Monomeren.

Geeignete Polyester umfassen Polykondensate aromatischer Dicarbonsäuren mit Oxyalkylenäthern der Bisphenole.

Geeignete Epoxydharze umfassen Reaktionsprodukte von aromatischen Diolen und Epichlorhydriden und modifizierte Verbindungen davon.

Geeignete Polyolefine umfassen Polyethylen, Polypropylen, Copolymere des Ethylens und Propylens mit anderen copolymerisierbaren Monomeren.

Geeignete Polyurethane umfassen eine Polyadditionsverbindung von aromatischem Diisocyanat und einem Alkylenoxydaddukt eines aromatischen Diols.

Beispielhafte Herstellungsverfahren der erfindungsgemäßen Tonerbinderzusammensetzung umfassen

(1) ein Verfahren der Polymerisierung der Monomere zur Herstellung der oben erwähnten Tonerbinder in Anwesenheit des Ladungsreglers,

(2) Verfahren der Mischung des Tonerbinders und des Ladungsreglers in einem Lösungsmittel, wie einem aromatischen Kohlenwasserstoff (Toluol, Xylol oder ähnliches), einer halogenierten Verbindung (Chloroform, Ethylendichlorid oder ähnliches), einem Keton (Aceton, Methylethylketon oder ähnliches) oder Amid (Dimethylformamid) oder ähnliches.

(3) Verfahren, bei dem der Tonerbinder und der Ladungsregler thermisch geschmolzen und gemischt werden.

Der erfindungsgemäße Ladungsregler wird mit einem Tonerbinder und einem Farbstoff gemischt und als erfindungsgemäße Tonerzusammensetzung verwendet.

Geeignete Beispiele für Farbstoffe sind Pigmente und Farbstoffe, die bereits verwendet werden, wie Carbon Black, Iron Black, Sudan Black SM, First Yellow G, Benzidine Yellow, Pigment Yellow, India First Orange, Irgasine Red, Baranito Aniline Red, Toluidine Red, Carmine FB, Pigment Orange R, Raykired 2G, Rodamine FB, Rodamine B Rake, Methylviolette B Rake, Phtharocyanine Blue, Pigment Blue, Brilliant Green, Phtharocyanine Green, Oil Yellow GG, Kayaset YG, Orasol Brown B, Oil Pink OP und ähnliche.

Das Polymer ist in der erfindungsgemäßen Tonerbinderzusammensetzung und dem elektrofotografischen Toner mit einem Gehalt von allgemein 0,1—20 Gew.%, bevorzugt 0,3—10 Gew.%, bezogen auf den Toner, enthalten.

Wenn der Gehalt an Polymer unter 0,1% liegt, wird die Ladung in dem Toner klein, wenn er über 20% liegt, wird die Umweltstabilität des Toners schlechter.

Der Toner enthält im allgemeinen 0,1 – 10 Gew.% des Ladungsreglers, 30 – 95 Gew.% des Tonerbinders und 0–15 Gew.% eines Farbstoffes und, falls nötig, weniger als 60 Gew. % eines magnetischen Pulvers, bezogen auf das Gewicht des Toners.

Geeignete magnetische Pulver umfassen Pulver stark magnetischer Metalle (wie Eisen, Kobalt, Nickel), Magnetit, Hematit, Ferrit und ähnliche, wobei diese magnetischen Pulver die Eigenschaften eines Farbstoffes besitzen.

Außerdem können verschiedene Zusatzstoffe, z. B. ein Schmiermittel (wie Polytetrafluorethylen, niedermole-kulares Polyolefin, Fettsäure oder deren Metallsalz oder Amid), und andere Ladungsregler (wie azofarbstoffhaltiges Metall, Salicylsäuremetallsalz), enthalten sein. Außerdem können feine Partikel hydrophober kolloidaler Kieselerde benutzt werden, um die Fließeigenschaften des Toners zu verbessern. Der Gehalt an diesen Zusatzstoffen liegt im allgemeinen unter 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Toners.

Bevorzugte Binderzusammensetzungen enthalten:

20

25

55

- (1) diskontinuierliche Bereiche, die aus wenigstens einem Teil des Ladungsreglers bestehen und
- (2) eine kontinuierliche Phase, die aus wenigstens einem Teil des Tonerbinders besteht.

Der Ladungsregler wird leicht auf der Oberfläche exponiert, und der Toner kann, sogar wenn nur eine kleine Menge Ladungsregler zugegeben wird, im Vergleich zu einem Ladungsregler, der mit dem Tonerbinder kompatibel ist, eine ausreichende Ladung liefern.

Die oben erwähnten Phasen oder Domänen von (1) und (2) können durch Überprüfung der Existenz der Schnittst lle durch Beobachtung des Tonerschnittes mit Hilfe eines Transmissionselektromikroskops bestimmt werden. Für eine deutliche Überprüfung der Schnittstelle ist es effektiv, den Schnitt des Toners mit einem Elektromikroskop zu untersuchen, nachdem der Schnitt mit Rutheniumtetraoxyd, Osmiumtetraoxyd oder ähnlichem gefärbt wurde.

Die besagten Domänen besitzen im allgemeinen eine Partikelgröße von 0,01—4 μm, bevorzugt 0,05—2 μm. Partikel von mehr als 4 μm verursachen eine ungenügende Dispersi nsfähigkeit und eine weitere Ladungsvert ilung, schlechte Transparenz bei Verwendung von Farbtoner, während Partikel v n weniger als 0,01 μm keine diskontinuierlichen Bereiche und Kompatibilität mit dem Binder bilden. Aus diesem Grund wird der Gehalt an

Ladungsregler auf der Oberfläche des Toners kleiner und die Ladung ung nügend.

Das Herstellungsverfahren des erfindungsgemäßen elektrofotografischen Toners ist nicht besonders begrenzt. Beispielhafte Verfahren sind:

## (1) Knet- und Pulverisierungsverfahren

5

10

35

45

55

60

Die Tonerkomponenten werden in einer trockenen Atmosphäre gemischt und geknetet, grob zerkleinert und schließlich mit einer Strahlmühle oder ähnlichem pulverisiert. Außerdem wird das Produkt der Größe nach in ein feines Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 5-20 µm sortiert, um den Toner zu erhalten.

## (2) Zusätzliches Mischverfahren

Der erfindungsgemäße Ladungsregler wird in einer trockenen Atmosphäre mit Partikeln mit einem Durchmesser von 5-20 µm, welche den Tonerbinder und den Farbstoff beinhalten, mit oder ohne Schmiermittel und magnetisches Pulver gemischt und das gemischte Produkt kräftig, evtl. unter Erwärmung mit einem Mixer, 15 gemischt, um den Toner zu erhalten.

### (3) Polymerisierungsverfahren

Der erfindungsgemäße Ladungsregler, der Farbstoff und die anderen Komponenten werden in rohem Monomermaterial des Tonerbinders dispergiert und gelöst, und in Wasser polymerisiert. Das Produkt wird getrocknet und der Toner mit einem Durchmesser von 5-20 µm erhalten.

Falls nötig, wird der erfindungsgemäße Toner mit einem Trägerpulver, wie Eisenpulver, Nickelpulver, Glaskügelchen oder ähnlichem, gemischt und kann als Entwickler für ein elektrostatisch latentes Bild in der Elektrofotografie benutzt werden.

Der erfindungsgemäße Toner kann auf das Substrat, wie Papier, Polyesterfilm oder ähnliches, mit einem Kopierer oder Drucker fixiert werden. Beispielhafte Fixierungsverfahren auf das Substrat beinhalten ein Heizwalzenfixierungsverfahren und ein Blitzfixierungsverfahren.

Der erfindungsgemäße Ladungsregler kann ebenso für Flüssigentwickler und Pulverbeschichtung und ähnliches verwendet werden.

Nach der allgemeinen Beschreibung der Erfindung kann ein genaueres Verständnis durch Inbezugnahme auf bestimmte Beispiele erzielt werden, die ausschließlich dem Zweck der Veranschaulichung dienen und nicht einschränkend wirken sollen, wenn nicht anderweitig spezifiziert.

Im folgenden bedeuten Teil(e) Gewichtsteil(e).

### Auswertungsmethoden

## (1) Bestimmung des dielektrischen Verlusttangens [tan δ]

Ein Ladungsregler wird mit Hilfe eines Achatmörsers zu Pulver mit einem durchschnittlichen Durchmesser von höchstens 50 µm pulverisiert und durch Informpressen in eine Elektrode ein Teststück hergestellt.

40 Ausrüstungen für diese Messung:

Apparatur: TR-1100 (von Ando Denki Co., Ltd.). Elektrode: SE-43 (von Ando Denki Co., Ltd.).

Frequenz: 100 kHz.

## (2) Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit (%)

Nachdem der Ladungsregler wie oben beschrieben mit Hilfe eines Achatmörsers zu Pulver mit einem durchschnittlichen Durchmesser von höchstens 50 µm pulverisiert worden ist, werden 2 g des getesteten Pulvers abgewogen und unter reduziertem Druck bei 35°C 4 Stunden und anschließend unter Regelung der Luftfeuchtigkeit von 85% R.H. bei 35°C weitere 12 Stunden getrocknet. Danach wird das Gewicht wiederum bestimmt und die Wasseraufnahmefähigkeit (%) aus dem Verhältnis von der prozentualen Gewichtszunahme (Differenz zwischen dem Gewicht nach dem Trocknen und dem Gewicht vor dem Trocknen) zu dem Gewicht vor dem Trocknen bestimmt.

## (3) Herstellung der Entwickler

Die Entwickler wurden durch Mischen von 1 Teil Toner und 24 Teilen Ferritträger für Elektrof tografie, der mit Silikonharz beschichtet ist (FL 961-150 von Powdertec, Ltd.) hergestellt.

## (4) Bestimmung der elektrostatischen Ladung (gesättigte Ladung)

Die Feuchtigkeit der obigen Entwickler wurde bei 23°C unter 50% R.H. für mindestens 8 Stunden reguliert und dann jede Probe mit einem Terplerschüttelmixer, der eine Reibungskraft anw ndet, bei 50 rpm für jeweils einen Zeitraum von 1, 3, 7, 20, 60 und 120 Minuten gerührt und die elektrostatische Aufladung für jeden Zeitraum b stimmt. Di Ladung zu dem Zeitpunkt, ab dem k ine Zunahm der elektrostatischen Ladung beobachtet wurde, wurde als gesättigte Ladung definiert.

9

•

Ausrüstung für diese Messung: Ausströmverfahrenladungsmeßapparatur (von Toshiba Chemical Co., Ltd.).

## (5) Berechnungskriterien für die Ladungsgeschwindigkeit

5 In Übereinstimmung mit den bigen Ergebnissen der gemessenen Ladungsmenge wurde die Ladungsgeschwindigkeit gemäß folgender Kriterien bestimmt:

A: Der Rührzeitraum unter Verwendung einer Reibungskraft beträgt weniger als 7 Minuten, wenn die Ladung 80% der gesättigten Ladung erreicht.

B: Der Rührzeitraum unter Verwendung einer Reibungskraft beträgt 7-20 Minuten.

C: Der Rührzeitraum unter Verwendung einer Reibungskraft beträgt 20-60 Minuten.

D: Der Rührzeitraum unter Verwendung einer Reibungskraft beträgt mehr als 60 Minuten.

## (6) Bestimmung der Abhängigkeit von den Umweltverhältnissen

Nachdem die Feuchtigkeit der obigen Entwickler bei hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit und niedriger Temperatur und niedriger Feuchtigkeit reguliert wurde, wird die elektrostatische Aufladung dieser Proben gemessen.

Niedrige Temperatur und geringe Feuchtigkeit: 10°C, 40% R.H. Hohe Temperatur und hohe Feuchtigkeit: 35°C, 85% R.H.

20

25

10

#### Bewertungskriterien

Die Änderung der Menge an elektrostatischer Ladung bei niedriger Temperatur und niedriger Feuchtigkeit und hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit ist A: klein, B: mittel, C: groß.

### (7) Bestimmung der Ladungsverteilung

Die Feuchtigkeit der obigen Entwickler wird auf 23°C und 50% R.H. für mindestens 8 Stunden eingestellt und die Proben mit einem Terplerschüttelmixer unter Verwendung einer Reibungskraft bei 50 r.p.m. 20 Minuten gemixt und dann die Ladungsverteilung gemessen.

Ausrüstung: Ladungsverteilung der Partikeltestapparatur (EST-1, von Hosokawa Micron, Co., Ltd.)

#### Bewertungskriterien

35

A: Die Ladungsmengenverteilung ist eng.

B: Die Ladungsmengenverteilung ist mittel.

C: Die Ladungsmengenverteilung ist weit.

40

### (8) Kopiertest

Ein kontinuierlicher Kopiertest der obigen Entwickler wurde mit einem Kopierer zur Bewertung durchgeführt.

Negativ geladener elektrofotografischer Kopierer, welcher selensensibilisiertes Material verwendet. Die verfügbare Anzahl von Papier für kontinuierliches Kopieren beträgt 20.000.

### Bewertungskriterien

A: Das auf das Papier kopierte Bild ist nach 20.000 Blättern kontinuierlichen Kopierens gut.

B: Nach kontinuierlichem Kopieren von 20.000 Blättern wird eine leichte Verschlechterung des auf das Papier kopierten Bildes beobachtet.

C: Nach kontinuierlichem Kopieren von 20.000 Blättern wird eine offensichtliche Verschlechterung des auf das Papier kopierten Bildes beobachtet.

D: Das kopierte Bild ist von Anfang des Kopierens an schlecht.

55

65

50

## (9) Bewertung der Transparenz

Die Tonerbinder und Ladungsregler werden ohne Zugabe der Farben, Farbmittel und niedermolekularen Polypropylens geknetet und die gekneteten Proben mit einem Schmelzindexer in zylindrischen Kügelchen von ungefähr 5 mm geformt und die Transparenz der Küg Ichen visuell bewertet.

## Bewertungskriterien

A: Transparent

B: leicht trübe

C: trüb in weißer Farbe

### Beispiel A1

In siedendem Xylol wurden 733 Teile der Mischung von 1-Alkenen von C12—14/Maleinsäureanhydridcopolymer (PA-124, von Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.) und 307 Teile m-Nitroanilin zur Bildung eines Imids 4 Std. unter Entfernen von Wasser umgesetzt; Xylol wurde dann abdestilliert und der erfindungsgemäße Ladungsregler (A1) erhalten.

### Beispiel A2

Beispiel A1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 360 Teile 3,4-Dichloranilin anstelle von m-Nitroanilin verwendet wurden; es wurde der erfindungsgemäße Ladungsregler (A2) erhalten.

## Beispiel A3

In siedendem Xylol wurden 647 Teile der Mischung von 1-Alkenen von C12-14/Maleinanhydrid-Copolymer (PA-124) und 130 Teile Perfluoralkylethanol (Cheminox FA-M[C10up] von Japan Mectron Co., Ltd.) 5 Std. halbverestert.

Dann wurden 256 Teile m-Nitroanilin zur Bildung eines Imids zugesetzt und 5 Std. unter Entfernen von Wasser umgesetzt; dann wurde das Xylol abdestilliert; es wurde der Ladungsregler (A3) gemäß Erfindung erhalten.

20

30

50

55

#### Beispiel A4

In einen Autoklaven wurden 800 Teile der Mischung von 1-Alkenen von C12—14/Maleinanhydrid-Copolymer (PA-124, von Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.) und 200 Teile Styrol in Gegenwart von 0,4 Teilen Di-tert-butylperoxyd als Initiator eingegeben, bei 80°C pfropfpolymerisiert; es wurde ein Pfropfpolymer (1) erhalten.

Beispiel A3 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 809 Teile des zuvor erhaltenen Pfropfpolymers (1) anstelle der Mischung von 1-Alkenen von C12-14/Maleinanhydrid-Copolymer (PA-124) verwendet wurde; es wurde der Ladungsregler (A4) gemäß Erfindung erhalten.

#### Beispiel A5

723 Teile Bisphenol A-Propylenoxyd (2-Moladdukt) und 348 Teile Terephthalsäure wurden bei 230°C unter Verwendung von 2 Teilen Dibutylzinnoxyd als Katalysator polykondensiert; es wurde ein Polyester (1) mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 6.000 und einer Hydroxylzahl von 20 mg KOH/g 35 erhalten.

In siedendem Xylol wurden 647 Teile der Mischung von 1-Alkenen von C12-14/Maleinanhydrid-Copolymer (PA-124), 162 Teile des Polyesters (1) und 130 Teile Perfluoralkylethanol (Cheminox FA-M[C10up]) über 5 Std. halbverestert.

Dann wurden 256 Teile m-Nitroanilin zugesetzt, um über 5 Std. unter Entfernung von Wasser ein Imid zu 40 bilden; dann wurde Xylol abdestilliert; es wurde der Ladungsregler (A5) gemäß Erfindung erhalten.

#### Beispiel A6

In N,N-Dimethylformamid (DMF) am Siedepunkt wurden 508 Teile m-Nitrophenylmaleimid, 412 Teile Perfluoralkylethylmethacrylat (Cheminox FAMAC-C8, von Japan Mectron Co., Ltd.) und 80 Teile 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure unter Verwendung von Di-tert-butylperoxyd als Initiator über 8 Std. polymerisiert; dann wurde DMF abdestilliert; es wurde der Ladungsregler (A6) gemäß Erfindung erhalten.

### Beispiel A7

Beispiel A6 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 457 Teile 3,4-Dichlorphenylmaleimid, 503 Teile Perfluoralkylethylmethacrylat und 40 Teile Natriumsalz der Styrolsulfonsäure anstelle von m-Nitrophenylmaleimid, 412 Teile Perfluoralkylethylmethacrylat und 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure verwendet wurden; es wurde der Ladungsregler (A7) gemäß Erfindung erhalten.

#### Beispiel A8

500 Teile Styrol und DMF wurden zu 500 Teilen des Ladungsreglers (A7) gegeben; unter Verwendung von Di-tertbutylperoxyd als Initiator wurde über 4 Std. pfropfpolymerisiert; anschließend wurde DMF abdestilliert; 60 s wurde der Ladungsregl r (A8) gemäß Erfindung erhalten.

#### Beispiel A9

Beispiel A6 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 960 Teile 3,4-Dichlorphenylmaleimid, 40 Teile 65 Styrolsulfonsäure (Natriumsalz) anstelle von m-Nitrophenylmaleimid, Perfluoralkylethylmethacrylat und 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure verwendet wurde; es wurd der Ladungsregler (A9) gemäß Erfindung erhalten.

### Beispiel A10

In Methylethylketon (MEK) wurden 511 Teile Perflu ralkylethylacrylat (FLUOWET AC-812 von Hoechst Industries Co., Ltd.) und 223 Teile Itakonanhydrid unter Verwendung von 50 Teilen Azo-bis-isobutyronitril als ein Initiator für 4 Std. polymerisiert; es wurde ein Copolymer (1) mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) 18.000 erhalten.

In einen Autoklaven wurden 800 Teile des Copolymers (1) und 1.000 Teile Styrol in Gegenwart von Di-tert-butylperoxyd als Initiator eingebracht; es wurde 4 Std. bei 180°C pfropfpolymerisiert; dann wurde MEK unter

vermindertem Druck abdestilliert; es wurde ein Pfropfpolymer (2) erhalten.

262 Teile 3,4-Dichloranilin, 37 Teile p-Aminobenzolsulfonsäurenatriumsalz und DMF wurden zu 1734 Teilen des Pfropfcopolymers (2) zugegeben und über 8 Std. in DMF am Siedepunkt zu einem Imid umgesetzt; dann wurde DMF abdestilliert; es wurde der Ladungsregler (A10) gemäß Erfindung erhalten.

### Beispiel A11

15

10

In DMF wurden 912 Teile Perfluoralkylethylmethacrylat (Cheminox FAMAC-C8) und 88 Teile des Natriumsalzes von Styrolsulfonsäure unter Verwendung von Azo-bis-isobutyronitril als Initiator über 4 Std. in DMF am Siedepunkt polymerisiert; dann wurde DMF abdestilliert; es wurde der Ladungsregler (A11) gemäß Erfindung erhalten.

20

### Beispiel A12

Beispiel A6 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 476 Teile 3,4-Dichlorphenylmaleimid und 524 Teile Perfluoralkylethylmethacrylat anstelle von m-Nitrophenylmaleimid, 412 Teilen Perfluoralkylethylmethacrylat und 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure verwendet wurden, um Copolymer (1) zu erhalten.

200 Teile Perfluoroktansulfonsäurenatriumsalz wurden dem Copolymer (1) zugesetzt und gleichförmig gelöst;

dann wurde DMF abdestilliert; es wurde der Ladungsregler (A12) gemäß Erfindung erhalten.

#### **Beispiel A13**

30

Beispiel A6 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 1.000 Teile 3,4-Dichlorphenylmaleimid alleine anstelle von m-Nitrophenylmaleimid, Perfluoralkylethylmethacrylat und 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure verwendet wurden, um Homopolymer (1) zu erhalten.

200 Teile Bariumsalz der Perfluoroktansulfonsäure wurden dem Homopolymer (1) zugesetzt und gleichförmig

gelöst; dann wurde DMF abdestilliert; es wurde der Ladungsregler (A13) gemäß Erfindung erhalten.

### Vergleichsbeispiel CA1

Beispiel A1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 243 Teile m-Aminophenol anstelle von m-Nitroanilin zum Erhalt des Ladungsreglers (CA1) zum Vergleich verwendet wurden.

#### Vergleichsbeispiel CA2

In einer Mischung von Toluol und Methanol wurden 920 Teile Styrol und 80 Teile 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure unter Verwendung von Azo-bis-isobutyronitril als Initiator über 8 Std. polymerisiert; dann wurde Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen; es wurde der Landungsregler (CA2) für Vergleichszwecke erhalten.

#### Vergleichsbeispiel CA3

50

In siedendem DMF wurden 912 Teile Styrol und 88 Teile Natriumsalz von Styrolsulfonsäure unter Verwendung von azobis-Isobutyronitril als ein Initiator über 4 Std. polymerisiert; dann wurde DMF unter vermindertem Druck abgezogen, wobei der Ladungsregler (CA3) für Vergleichszwecke erhalten wurde.

55

#### Vergleichsbeispiel CA4

In siedendem Toluol wurden 1000 Teile Perfluoralkylethylmethacrylat unter Verwendung von Azo-bis-Isobutyronitril als ein Initiator über 4 Std. polymerisiert; dann wurde Toluol unter vermindertem Druck abgezogen; es wurde der Ladungsregler (CA4) für Vergleichszwecke erhalten.

60

### Vergleichsb ispiel CA5

Beispiel A11 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 721 Teile Perfluoralkylethylmethacrylat und 278 Teile Natriumsalz von Styrolsulfonsäure anstelle von 912 Teilen Perfluoralkylethylmethacrylat und 88 Teilen Natriumsalz von Styrolsulfonsäure verwendet werden; es wurde der Ladungsregler (CA5) für Vergleichszweck erhalten.

## Vergleichsbeispiel CA6

Natriumsalz von Perfluoroktansulfonsäure wurde als Ladungsregler (CA6) für Vergleichszwecke verwend t.

#### Tabelle 1

5

55

65

| Ladungsregler | dielektrischer                 | Wasserabsorptions- |  |  |
|---------------|--------------------------------|--------------------|--|--|
| Nr.           | Verlusttangens [tan $\delta$ ] | vermögen (%)       |  |  |
| (A1)          | 0.012                          | 0.7                |  |  |
| (A2)          | 0.010                          | 0.6                |  |  |
| (A3)          | 0.014                          | 0.6                |  |  |
| (A4)          | 0.009                          | 0.5                |  |  |
| (A5)          | 0.013                          | 0.8                |  |  |
| (A6)          | 0.015                          | 1.7                |  |  |
| (A7)          | 0.039                          | 1.5                |  |  |
| (A8)          | 0.017                          | 0.9                |  |  |
| (A9)          | 0.016                          | . 1.6              |  |  |
| (A10)         | 0.015                          | 0.9                |  |  |
| (All)         | 0.050                          | 1.6                |  |  |
| (A12)         | 0.088                          | 1.3                |  |  |
| (A13)         | 0.084                          | 0.9                |  |  |
| (CA1)         | 0.007                          | 3.1                |  |  |
| (CA2)         | 0.006                          | 4.3                |  |  |
| (CA3)         | 0.006                          | 5.7                |  |  |
| (CA4)         | 0.007                          | 0.1                |  |  |
| (CA5)         | 0.420                          | 8.4                |  |  |
| (CA6)         |                                |                    |  |  |

### Beispiel B1

40 Teile des Ladungsreglers (A4) und 1.000 Teile eines styrolischen Tonerbinders (Himer UNI-3000, von Sanyo Chemical Industries, Ltd.) wurden in Toluol gelöst und gemischt. Nach Entfernung des Toluols wurde die Tonerbinderzusammensetzung (B1) gemäß Erfindung erhalten.

#### Beispiel B2

20 Teile des Ladungsreglers (A8) und 1.000 Teile eines styrolischen Tonerbinders (Himer UNI-3000) wurden in DMF gelöst und gemischt. Nach Entfernen von DMF wurde die Tonerbinderzusammensetzung (B2) gemäß 60

Nach Färben Tonerbinderzusammens tzung (B2) mit Rutheniumtetraoxyd wurden etwa 1 µm dispergierte Partikel mittels eines Transmissionelektromikroskops (TEM) beobachtet. In Übereinstimmung mit Him r UNI-3000 wurde jedoch keinerlei Existenz dispergierter Partikel beobachtet.

## Beispiel B3

Unter Verwendung v n 2 Teilen Dibutylzinnoxyd als Katalysator wurden 417 Teilen Bisphenol A-Propylen-

oxyd-2-Moladdukt, 341 Teile Bisphen I-A-Ethylenoxyd-2-Moladdukt und 310 Teile Terephthalsäure kondensationspolymerisiert; es wurde ein Polyestertonerbinder (1) mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 8.000 erhalten.

10 Teile des Ladungsregler (A7) und 1.000 Teile des T nerbinders (1) wurden gemäß Beispiel B2 vermischt, um die T nerbinderzusammensetzung (B3) gemäß Erfindung zu erhalten.

Etwa 2 µm dispergierter Partikel wurden mit einem TEM beobachtet.

35

40

45

50

60

65

## Beispiele T1 bis T4 und Vergleichsbeispiele CT1

Der jeweilige Toner wurde hergestellt, wobei als Komponenten jeder Ladungsregler (Teile) gemäß Tabelle 2 verwendet wurde. 1.000 Teile styrolischer Tonerbinder (Himer UNI-3000, von Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 50 Teile Ruß (MA-100, von Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.) und 40 Teile niedermolekulares Polypropylen (Viscol 660P, von Sanyo Chemical Industries, Ltd.) wurden gemäß folgendem Verfahren hergestellt:

Zunächst wurden diese Komponenten mit einem Henschelmischer (FM10B, von Mitsuimiike Kakouki, Ltd.) gemischt und dann mit einem Zwillingsschraubenextruder (PCM-30, von Ikegai, Ltd.) geknetet. Jedes der resultierenden Produkte wurde darüber hinaus mit einer Supersonic Jet Mill Labo Jet (von Japan Pneumatic Industries, Ltd.) fein pulverisiert und dann mit einem Luftstromklassifikator (MDS-1, von Japan Pneumatic Industries, Ltd.) zu einem gepulverten Produkt einer Partikelgröße von 5 bis 20 µm, nämlich dem Toner (T1)—(T4) gemäß Erfindung und dem Toner (CT1) für Vergleichszwecke klassifiziert. Die Bewertung der Ergebnisse wird in Tabelle 2 wiedergegeben.

### Beispiel T5

Beispiel T1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 1.040 Teile der Tonerbinderzusammensetzung (B1)
anstelle von Himer UNI-3000 und ohne Zusetzen eines Ladungsreglers verwendet wurde; es wurde der Ton r
(T5) gemäß Erfindung erhalten. Die Bewertung der Ergebnisse wird in Tabelle 2 wiedergegeben.

## Beispiele T6—T13 und Vergleichsbeispiele CT2—CT8

Beispiel T1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle von 80 Teilen Ruß 50 Teile verwendet wurden; es wurde der Toner (T6)—(T13) gemäß Erfindung und der Toner (CT2)—(CT8) zu Vergleichszwecken erhalten. Die Bewertung der Ergebnisse wird in Tabelle 2 wiedergegeben.

#### Beispiel T14

Beispiel T6 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 1.020 Teile der Tonerbinderzusammensetzung (B2) anstelle von Himer UNI-3000 und ohne Zusetzen eines Ladungsreglers verwendet wurden; es wurde der Ton r (T14) gemäß Erfindung erhalten. Die Bewertung der Ergebnisse wird in Tabelle 2 wiedergegeben.

## 196 11 731 A1 DE

Tabelle 2

|    |           |     | + 2        | <b>*</b> 2 | <b>‡1</b>   | ngsreglar     | Ladı       | Toner     |
|----|-----------|-----|------------|------------|-------------|---------------|------------|-----------|
| :  | <b>≑5</b> | =4  | <b>±3</b>  | <b></b> 2  |             | Menge (Teile) | Nr.        | Nr.       |
|    | В         | Á   | Ā          | B          | -24         | 25            | (II)       | (11)      |
| 10 | В         | Á   | ٨          | В          | -26         | 25            | (12)       | (T2)      |
|    | Ā         | · A | Å          | В          | -26         | 25            | (A3)       | (T3)      |
| 15 | Á         | Ā   | Å          | В          | -24         | 30            | (44)       | (T4)      |
|    | Å         | Ā   | A          | В          | -23         | 1040          | (B1)       | (75)      |
| 20 | A         | В   | В          | В          | -24         | 10            | (AS)       | (T6)      |
| ٠. |           | В   | <b>A</b> . | Á          | -21         | 10            | (A7)       | (T7)      |
| 25 | . A       | Ā   | A          | Å          | ÷22         | 20            | (8A)       | (T8)      |
|    | A         | В   | A          | В          | -1 <b>3</b> | 10            | (A9)       | (T9) (    |
| 30 |           | A · | A          | A          | -22         | 20            | (01A)      | (T10) (   |
|    | Y         | 8   | В          | A          | -i7         | 10            | A11)       | (711) (   |
| 35 | A         | В   | Å          | À          | -19         | 10            | A12)       | (T12) (   |
|    | В         | B   | A          | Ā          | -19         | 10            | A13)       | (T13) (   |
| 40 | Ā         | A   | A          | A          | -21         | 1020          | B2)        | (T14) (1  |
|    | <br>D     | A   | В          | С          | -15         | 30            | CA1)       | CT1) ((   |
| 45 | С         | A   | C          | c          | -18         | 50            | CA2)       | T2) (C    |
|    | D         | B   | C          | С          | -11         | 10            | (8 A S     | T3) (C    |
| 50 | D         | В   | В          | С          | -10         | 10 -          | (A4)       | 74) (C    |
|    | D         | С   | C          | A          | -12         | 10 -          | <b>A5)</b> | T5) (C    |
| 55 | D         | В   | С          | A          | -11         | 10 -          | A6)        | T5) (C    |
|    | . C       | 3   | c          | С          | -17         | 2)10/50 -     | )/(CA      | [7] (CA4) |
|    | D         | В   | С          | . <b>D</b> | <b>-</b> 9  | lit -         | Encfă      | (81       |

<sup>1:</sup> Gesättigte Ladung (μC/g)
2: Ladungsgeschwindigkeit
3: Temperatur-/Feuchtigkeitsabhängigkeit der elektrischen Ladungsmenge
4: Ladungsverteilung
5: Kopiertest

## Beispiele T15-T19

## (Herstellung von T nern)

Es wurde unter Verwendung von 751 Teilen Bisphenol A-Propylenoxyd-2-Mol-Addukt und 104 Teilen Trimellitanhydrid und 2 Teilen Dibutylzinnoxyd als Katalysator eine Kondensationspolymerisation durchgeführt; es wurde der Polyestertonerbinder (2) mit einem Erweichungspunkt von 127°C erhalten.

## (Herstellung von Tonern und Bewertung)

Beispiel T1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß Polyestertonerbinder (2) anstelle von styrolischem Tonerbinder gemäß Tabelle 3 verwendet wurde; es wurden die Toner (T15) und (T16) gemäß Erfindung erhalten. Beispiel T6 wurde ebenfalls und mit dem Unterschied wiederholt, daß Polyestertonerbinder (2) anstelle von styrolischem Tonerbinder gemäß Angaben in Tabelle 3 verwendet wurde; es wurden die Toner (T17)—(T19) gemäß Erfindung erhalten. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

| Toner<br>Nr. |       | Nungsregler<br>Menge (Teile) | *1   | *2 | <b>*</b> 3 | <b>‡</b> 4 | *     |
|--------------|-------|------------------------------|------|----|------------|------------|-------|
| (115)        | (A3)  | 25                           | -27  | В  | A          | В          | В     |
| (T16)        | (A5)  | 30                           | -24  | В  | À          | Å          | В     |
| (T17)        | (A7)  | 10                           | -20  | A  | A          | В          | A     |
| (81T)        | (A10) | 20                           | -2 I | A  | A          | A          | <br>A |
| (T19)        | (A12) | 10                           | -18  | A  | A          | В          | Ā     |

\*1: Gesättigte Ladung (µC/g)

\*2: Ladungsgeschwindigkeit

\*3: Temperatur-/Feuchtigkeitsabhängigkeit der elektrischen Ladungsmenge

\*4: Ladungsverteilung

\*5: Kopiertest

10

45

55

60

### Beispiele T20

Beispiel T1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 1.000 Polyestertonerbinder (1), 40 Teile des Farbmittels (Firstgenmazenta R-11 von Dainippon Ink Industries, Ltd.) und Ladungsregler gemäß Angaben in Tabelle 3 anstelle von styrolischem Tonerbinder verwendet wurden; es wurde der Toner (T20) gemäß Erfindung erhalten. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 wiedergegeben.

### Beispiele T21

Beispiel T20 wurde mit d m Unterschied wiederholt, daß Tonerbinderzusammensetzung (B3) anstelle von T nerbinder (1) und hne Zugabe von Ladungsregler verwendet wurde; es wurde der Toner (T21) gemäß Erfindung erhalten.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 wiedergegeben.

### Tabelle 4

| •  |   |  | 1 abene   | •  |   |   | :                                 |
|--|---|--|---|--|---|---|-----------------------------------|
| oner<br>Nr.  | Ladi  | ırgsregle  | *   | <b>‡2</b>  | <b>*</b> 3  | *4  | — <u> </u>                        |
|  | Nr.   | Menge  | (Teile)   |  |   |   |                                   |
| (T20)  | (A10)   | 20   | -22   | <b>A</b>   | Ā   | Ā   | В                                 |
| (T2I)  | (B3)  | 1020   | -20   | A  | Å   | Å   | A                                 |
| *2: :<br>*3:<br>Ladu   | Ladungs<br>Tempera<br>ngsmeng   | geschwind<br>tur-/Feu<br>e   | chtigkeitsa   | bhāngigk   | keit der  | r elekt:  | rische                            |
|  | ranspa:<br>!ranspa:   | verteilu<br>renz   | ng  |  |   |   |                                   |
| Wasseral<br>(1) e<br>elek<br>iert i<br>(2) e<br>eine                                     | in Polymer<br>tronenanzie<br>st; und/oder<br>in Copolym<br>m anderen N  | ermögen von h<br>(A1) eines Mo<br>henden Grupp<br>·<br>er (A2) eines l<br>Monomer.                   | ischen Verlusttange nöchstens 10 Gew.% onomers (1) mit eine oe (X) wie einem Ha Monomers (2) mit ei wobei das Polymer ( | aufweist und<br>m aromatisch<br>logenatom, ei<br>iner organisch                              | entweder<br>nen Ring ist,<br>iner Nitro- o<br>hen Säuregr             | der mit mir<br>der Cyangru<br>uppe oder d                                   | ndestens<br>uppe sub<br>leren Sal |
| (1) enthal<br>3. Ladung<br>Styrol, ein<br>einen arc<br>Acrylami                          | t.<br>sregler nach<br>nen aromati<br>matischen J<br>d oder Metl   | h Anspruch 2,<br>schen Ring en<br>Ring enthalten<br>nacrylamid und                                   | wobei das Monomei<br>thaltendes Maleimid<br>ndes Acrylat oder M<br>d'oder einen aromat<br>it einer elektronenan         | (1) eines der<br>, einen aroma<br>lethacrylat, e<br>ischen Ring (                            | ethylenisch<br>tischen Ring<br>inen aromat                            | ungesättigte<br>g enthaltende<br>ischen Ring<br>Vinyläther                  | en Monor<br>es Itakon<br>enthalte |
| 4. Ladung<br>wobei der<br>5. Ladung  | sregler nach<br>en aromatis<br>sregler nach<br>s (2) mit eine   | h Anspruch 2,<br>scher Ring mit<br>n Anspruch 2, v   | wobei das Monomei<br>einer elektronenanzi<br>wobei das Polymer (A<br>1 Säuregruppe oder d                               | r (1) ein Phen<br>ehenden Gru<br>A1) zusätzlich<br>leren Salz ent                            | ylmaleimid o<br>ppe (X) subs<br>0.1 bis 20 G                          | oder Phenyli<br>tituiert ist.<br>ew.% von Ei                                | takonimi                          |
| Monomei  | sregier naci  | Ansneuch 2   | wohai dae Dolumae (   | 'A 1\ -ucstelia  | h Eisheites   | -:  |                                   |
| Monomer<br>6. Ladung<br>perfluora<br>7. Ladung   | sregier naci<br>kylgruppen<br>sregier naci  | h Anspruch 2, haltiges Mono Anspruch 5, h  | wobei das Polymer (<br>mer und/oder silikor<br>wobei das Polymer (<br>mer und/oder silikon                              | igruppenhalti<br>A1) zusātzlic   | h Einheiten<br>ges Monome<br>h Einheiten                              | er enthält.<br>eines der Mo   |                                   |
| Monomer 6. Ladung perfluora 7. Ladung perfluora 8. Ladung enthalten 9. Ladung (2) mit 80 | sregier nach<br>kylgruppen<br>sregier nach<br>kylgruppen<br>sregier nach<br>sind.<br>sregier nach<br>bis 99,9 Gew | h Anspruch 2, haltiges Monon Anspruch 5, haltiges Monon Anspruch 7, was Anspruch 1, v. & Einheiten 8 | mer und/oder silikor  | gruppenhalti<br>A1) zusätzlich<br>gruppenhalti<br>es Monomers<br>er (A2) 0,1 bis<br>enthält. | h Einheiten<br>ges Monome<br>h Einheiten<br>ges Monome<br>(3) in Meng | er enthält.<br>eines der Mo<br>er enthält.<br>en von 10 bis<br>Einheiten de | onomere<br>s 94,9 Ge<br>es Monor  |

15. Ladungsregler nach Anspruch 9, wobei das andere Monomer ein perflu ralkylgruppenhaltiges Monomer und/oder ein silikongruppenhaltiges Monomer ist.

Sulfonsäuregruppe enthält, ist.

und/oder Ammoniumsalz ist.

13. Ladungsregi r nach Anspruch 9, wobei die Sulfonsäure eine Styrolsulf nsäure, Sulfophenylacrylamid,
Sulfophenylmaleimid und Sulfophenylitakonimid ist.
14. Ladungsregler nach Anspruch 9, wobei das Salz ein Alkalimetallsalz, ein Alkalierdmetallsalz, ein Amin-

DE 196 11 731 A<sub>1</sub> 16. Ladungsregler nach Anspruch 1, wobei das Polymer ein Copolymer (AB) enthält, wobei das Copolymer einen Polymeranteil (a) eines der Polymeren (A) Polymer (A1) und/oder Copolymer (A2) und einen Polymeranteil (b) eines der Polymeren (B) styrolisches Polymer (B1) und/oder Polyester (B2), wobei der Anteil (b) blockartig oder pfropfartig mit d m Anteil (a) verbunden ist. 5 17. Ladungsregler nach Anspruch 1, wobei das Polymer ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) 18. Ladungsregler nach Anspruch 16, wobei der Anteil (a) ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 1.000-100.000 und der Anteil (b) ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 1.000-500.000 10 19. Ladungsreglerzusammensetzung, die den Ladungsregler gemäß Anspruch 1 und ein Salz einer perfluoralkylgruppenhaltigen organischen Säure (a) enthält. 20. Tonerbinderzusammensetzung mit Gehalt an Ladungsregler nach Anspruch 1 und Tonerbinderharz. 21. Toner mit Gehalt an Tonerbinderharz, einem Färbemittel und dem Ladungsregler gemäß Anspruch 1. 22. Toner nach Anspruch 21, wobei mindestens ein Teil des Tonerbinders eine kontinuierliche Phase bildet 15 und mindestens ein Teil des Ladungsreglers einen diskontinuierlichen Bereich aufweist. 20 25 30 35

45

50

55 .

65

18